

**PAT-NO: JP406315634A**

**DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06315634 A**

**TITLE: CATALYTIC STRUCTURE FOR NITROGEN OXIDE CATALYTIC  
REDUCTION**

**PUBN-DATE: November 15, 1994**

**INVENTOR-INFORMATION:**

**NAME**

**NAKATSUJI, TADAO**

**SHIMIZU, HIROMASU**

**YASUKAWA, RITSU**

**TABATA, MITSUNORI**

**KAWATSUKI, MASAAKI**

**TSUCHIDA, HIROSHI**

**KINDAICHI, YOSHIAKI**

**SASAKI, MOTOI**

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

**NAME**

**COUNTRY**

**SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER N/A**

**COSMO OIL CO LTD N/A**

**SAKAI CHEM IND CO LTD N/A**

**AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL N/A**

**APPL-NO: JP04332759**

**APPL-DATE: December 14, 1992**

**INT-CL (IPC): B01J029/36, B01D053/36 , B01D053/36 , B01J023/34 , B01J023/82  
, B01J023/84 , B01J023/84 , B01J023/89 , B01J027/232  
, B01J029/24 , B01J029/26**

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To provide a catalyst for efficiently reducing nitrogen oxide in a waste gas in a wide temp. range even in the coexistence of oxygen and moisture by providing an inside layer having a catalytic component expressed by a specific formula and a surface layer carrying a specific catalytic component on the inside layer.

**CONSTITUTION:** The inside layer constituting a catalytic structural body on the base material contains a perovskite type multiple oxide expressed by the formula (A expresses La, Y, Ce, Pr, Nd or the like, B expresses Na, K, Bi, Th, Ba, Sr, Ca or the like, C expresses Mn, Co, Fe, Ni, Cr, Cu, V, Mo, W, Ta, Li or the like and  $0 \leq X \leq 1$ ) as the catalytic component. And the surface layer on the inside layer has the catalytic component made by carrying at least one kind of metals, the ions or the oxides of Ib group, IIa group, IIb group, IIIa group, IIIb group, IVa group, IVb group, Va group, VIIa group and VIII group in the Periodical Table on at least one kind of carrier selected from aluminum oxide, titanium dioxide, zirconium oxide and H type zeolite.

**COPYRIGHT: (C)1994,JPO**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-315634

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/36	Z A B A	9343-4G		
B 0 1 D 53/36	Z A B	9042-4D		
	I 0 2 G	9042-4D		
B 0 1 J 23/34	Z A B A	8017-4G		
23/82	Z A B A	8017-4G		

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-332759	(71)出願人	590000455 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区麻布台2丁目3番22号
(22)出願日	平成4年(1992)12月14日	(71)出願人	000105567 コスモ石油株式会社 東京都港区芝浦1丁目1番1号
		(71)出願人	000174541 堺化学工業株式会社 大阪府堺市戎之町西1丁目1番23号
		(74)上記3名の代理人	弁理士 牧野 逸郎
		(71)出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒素酸化物接触還元用触媒構造体

(57)【要約】 (修正有)

【目的】酸素及び水分の共存下においても、多量の還元剤を用いることなく、排ガス中の窒素酸化物を還元できる触媒を提供する。

【構成】内部層が一般式(1)

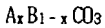
$$A_x B_{1-x} CO_3 \quad (1)$$

(式中、AはLa、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn、Ag、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru、Pt、 $0 \leq x \leq 1$ である。)で表わされる触媒成分と、表面層が酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及びH型ゼオライトから選ばれる少なくとも1種の担体に、周期律表Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、VIIa及びVIII族の酸化物等を含む触媒成分より構成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒構造体を構成する基材上に、触媒成分を有する内部層と、この内部層の上に触媒成分を担持させてなる表面層とを備えた多層構造を有する窒素酸化物接触還元用触媒構造体であつて、

内部層が一般式



(式中、AはLa、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu及びGdよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq x \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物を触媒成分とし、

表面層が酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及びH型ゼオライトから選ばれる少なくとも1種の担体に、周期律表Ib、IIa、IIb、IIla、IIlb、IVa、IVb、Va、VIIa及びVIII族の少なくとも1種の金属又はそのイオン又はその酸化物を担持させてなる触媒成分を有することを特徴とする炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

【請求項2】周期律表第Ib族の金属がCu、Ag及びAuから選ばれる少なくとも1種、第IIa族の金属がMg、Ca、Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種、第IIb族の金属がZn、第IIla族の金属がY及びランタニド族金属から選ばれる少なくとも1種、第IIlb族の金属がGa、第IVa族の金属がTi及びZrから選ばれる少なくとも1種、第IVb族の金属がGe及びSnから選ばれる少なくとも1種、第Va族の金属がV及びNbから選ばれる少なくとも1種、第VIIa族の金属がMn、及び第VIII族の金属がFe、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物接触還元用触媒構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素を還元剤として使用する窒素酸化物接触還元用触媒構造体に関し、詳しくは、工場、自動車等から排出される排ガスの中に含まれる有害な窒素酸化物を還元除去するのに好適である高選択性と高活性とを有する窒素酸化物接触還元のための触媒構造体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、排ガス中に含まれる窒素酸化物は、窒素酸化物を酸化した後、アルカリに吸収させる方法や、アンモニア、水素、一酸化炭素、炭化水素等の還元剤を用いて、窒素に変換する方法等によつて除去されている。しかしながら、前者の方法によれば、生成する

アルカリ廃液を処理して、公害の発生を防止する方が必要である。他方、後者の方法によれば、還元剤としてアンモニアを用いるときは、これが排ガス中のイオウ酸化物と反応して塩類を生成し、その結果、触媒の還元活性が低下する問題がある。また、水素、一酸化炭素、炭化水素等を還元剤として用いる場合でも、これらが低濃度に存在する窒素酸化物よりも高濃度に存在する酸素と反応するため、窒素酸化物を低減するためには多量の還元剤を必要とするという問題がある。

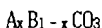
【0003】そこで、最近においては、還元剤の不存在下に窒素酸化物を触媒にて直接分解する方法も提案されているが、しかし、従来、知られているそのような触媒は、窒素酸化物分解活性が低いために、実用に供し難いという問題がある。また、炭化水素や含酸素化合物を還元剤として用いる新たな窒素酸化物接触還元用触媒として、H型ゼオライトや銅イオン交換ZSM-5等が提案されている。特に、H型ZSM-5( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が30~40)が最適であるとされている。しかしながら、このようなH型ZSM-5でも、未だ十分な還元活性と選択性とを有するものとはいえず、特に、ガス中に水分が含まれるとき、ゼオライト構造体中のアルミニウムが脱アルミニウムして、性能が急激に低下するので、一層高い還元活性を有し、更に、ガスが水分を含有する場合にも、すぐれた耐久性を有する窒素酸化物接触還元触媒が要望されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したような事情に鑑みてなされたものであつて、その目的とするところは、炭化水素を還元剤として用いる場合に、酸素の共存下においても、そして、特に、酸素及び水分の共存下においても、窒素酸化物が炭化水素と選択的に反応するため、多量の還元剤を用いることなく、排ガス中の窒素酸化物を高活性に且つ高選択性にて還元することができ、しかも、水分の存在下においても、耐久性にすぐれる窒素酸化物接触還元用触媒構造体を提供するにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明による炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒構造体は、触媒構造体を構成する基材上に、触媒成分を有する内部層と、この内部層の上に触媒成分を担持させてなる表面層とを備えた多層構造を有する窒素酸化物接触還元用触媒構造体であつて、内部層が一般式



(式中、AはLa、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu及びGdよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、

Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq X \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物を触媒成分とし、表面層が酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及びH型ゼオライトから選ばれる少なくとも1種の担体に、周期律表Ib、IIa、IIb、IIla、IIlb、IVa、IVb、Va、VIIa及びVIII族の少なくとも1種の金属又はそのイオン又はその酸化物からなる活性成分を担持させてなる触媒成分を有することを特徴とする。

【0006】本発明において、活性成分とは、窒素酸化物の接触還元有効に触媒として作用する成分を意味し、担体とは、このような活性成分を担持する成分を意味し、触媒成分とは、活性成分が担体に担持されているときは、このような活性成分と担体とからなる。しかし、触媒成分が担体を含まないときは、活性成分が即ち、触媒成分を意味する。

【0007】本発明による炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物を接触還元するための触媒構造体は、触媒構造体を構成する基材上に、第1の触媒成分を有する内部層と、この内部層の上に第2の触媒成分を担持させてなる表面層を含む多層構造を有する。即ち、表面層とは、窒素酸化物を含有する処理すべき排ガス、即ち、反応ガスの触媒による接触還元処理において、反応ガスが最初に直接に触媒と接触する層であつて、触媒構造体の最表面側に位置する触媒層を意味し、内部層とは、この表面層の内側にあつて、反応ガスが上記表面層を内側に拡散移動してはじめて到達し得る触媒層を意味する。

【0008】本発明による触媒構造体において、上記基材とは、ハニカム、球状物、ペレット等の立体的な構造体を意味し、その上に上述したように、内部層と表面層との触媒層の多層構造を形成させる基材である。このような基材は、触媒反応に何ら関与しない不活性な構造体であつてもよいが、また、内部層の担体を兼ねることもできる。内部層の担体を兼ねる場合は、例えば、後述するように、好ましくは、従来より知られている $\gamma$ -アルミナ等のような無機酸化物や、或いはゼオライト等のナトリウム及びアルミニウムを主成分とするケイ酸塩からなるハニカム、球状物、ペレット等の立体的な構造体を形成する。しかし、本発明においては、上記基材は、その上に多層構造の触媒層を支持し得る立体的な形状を有する限りは、その他の形状であつてもよい。

【0009】一般に、内部層は、第1の活性成分を担体に含浸させ、沈着させ、又はイオン交換させる方法や、これらの方法の組合わせ等によつて、活性成分を基材又は担体に担持させることによつて形成させることができる。本発明においては、このように、第1の活性成分を上述したような不活性な基材上に担持させて、内部層を形成してもよく、また、基材自体を担体から形成し、この担体に第1の活性成分を担持させて、内部層を形成し

てもよい。

【0010】表面層は、このように内部層を形成した後、その上に、例えば、第2の触媒成分を含むスラリー等をウォッシュ・コート法等によつてコーティングして、第2の触媒成分を担持させることによつて、上記内部層の上に形成させることができる。本発明による窒素酸化物接触還元用触媒構造体は、基本的に上記のような多層構造を有する。まず、表面層について説明する。

【0011】本発明による触媒構造体において、表面層を構成する活性成分のための担体としては、酸化アルミニウム(アルミナ)、二酸化チタン(チタニア)、酸化ジルコニウム(ジルコニア)及びH型ゼオライトから選ばれる少なくとも1種が用いられる。表面層は、このような担体に、周期律表第Ib、IIa、IIb、IIla、IIlb、IVa、IVb、Va、VIIa及びVIII族から選ばれる少なくとも1種の金属又はそのイオン又はその酸化物からなる活性成分を担持させてなる触媒成分を有するものである。

【0012】上記した金属を例示すれば、例えば、周期律表第Ib族の金属としては、Cu、Ag及びAu等、第IIa族の金属としては、Mg、Ca、Sr及びBa等、第IIb族の金属としてはZn、第IIla族の金属としてはY、ランタニド族金属、第IIlb族の金属としてはGa、第IVa族の金属としてはTi及びZr、第IVb族の金属としてはGe及びSn、第Va族の金属としてはV及びNb、第VIIa族の金属としてはMn、第VIII族の金属としては、Fe、Co及びNiを挙げることができる。本発明においては、これらの活性成分は、金属イオン又は金属酸化物の形で前記担体に担持されていてもよい。

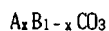
【0013】上記金属又は金属イオン又は金属酸化物を担体である酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム又はH型ゼオライトに担持させるには、例えば、これら担体の有するイオン交換基をこれらの金属イオンと置換させるイオン交換による方法、焼成によつて金属酸化物を生成する前駆体(例えば、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物、塩化物等)を含浸法や沈着法等によつて担体に担持させた後、焼成して、上記前駆体を金属酸化物に変換して担持させる方法、ゼオライトの製造時に上記活性成分としての金属をゼオライト構造中に取り込んだメタロシリケートを調製し、その後、そのメタロシリケート中の例えばアルカリ金属イオンを水素イオンやアンモニウムイオンと交換することによつて、上記金属又はそのイオンを活性成分として含むH型ゼオライトとする方法等を採用することができる。

【0014】本発明による触媒構造体において、表面層を構成する活性成分のための担体として用いる酸化アルミニウム(アルミナ)には、市販の $\gamma$ -アルミナを用いることができるが、しかし、アルカリ又はアルカリ含有率の極めて低い高純度 $\gamma$ -アルミナを用いることが好ま

しい。二酸化チタン（チタニア）は、硫酸法による二酸化チタンの製造工程から得られるメタチタン酸を焼成して得られる硫酸イオンを含有するものが好ましい。酸化ジルコニウム（ジルコニア）は、市販の水酸化ジルコニウムに硫酸を含有させ、これを焼成して得られる硫酸イオンを含有する酸化ジルコニウムが好ましい。

【0015】また、H型ゼオライトは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属-ZSM-5、モルデナイト、USY等のゼオライトをアンモニアにてイオン交換させ、焼成して得られるものや、或いはこれらのゼオライトを酸性条件下で水素イオン交換させることによって得られるものが好ましく用いられる。表面層において、活性成分の担持率は、通常、0.1～100重量%の範囲であり、好ましくは、1～100重量%の範囲であり、特に好ましくは、10～100重量%である。ここに、担持率とは、（活性成分の重量/担体の重量）×100（重量%）をいう。表面層において、活性成分の担持率が0.1重量%よりも少ないときは、十分な触媒活性を得ることができず、他方、担持率が100重量%を越えても、それに見合う触媒活性の増大を得ることができない。しかし、必要に応じて、担持率100重量%を越えて、担体に活性成分を担持させてもよい。

【0016】次に、本発明による触媒構造体における内部層について説明する。本発明による窒素酸化物還元用触媒において、内部層は、一般式



（式中、AはLa、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu及びGdよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq x \leq 1$ である。）で表わされるペロブスカイト型複合酸化物を活性成分とする。

【0017】このようなペロブスカイト型複合酸化物は、表面層と同様に、アルミナ、チタニア、ジルコニア、H型ゼオライト等に担持させることができる。また、固体酸担体に担持させることもできる。本発明による触媒構造体の内部層の活性成分として用いるペロブスカイト型複合酸化物は、例えば、次のような方法によって得ることができる。即ち、ペロブスカイト型複合酸化物における構成元素である上記A、B及びCの表わす元素の硝酸塩等の水溶性塩や、これらのアルコキシドのアルコール溶液を中和若しくは加水分解させるか、又はスプレードライ法やフリーズドライ法等によつて、これら複合金属種の水酸化物等のペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を調製し、次いで、汙過、水洗、リバルブを繰返し行なつた後、乾燥し、焼成することによつて得るこ

とができる。

【0018】上記ペロブスカイト型複合酸化物を担体に担持させるにも、その方法は何ら限定されるものではなく、従来より知られている適宜の方法、例えば、混合法、含浸法、沈着法、イオン交換法、又はこれらの組み合わせ等によることができ。ペロブスカイト型複合酸化物を担体に担持させて、内部層を形成する場合も、その担持率は、通常、0.1～100重量%の範囲であり、好ましくは、1～100重量%の範囲であり、特に好ましくは、10～100重量%である。内部層において、活性成分の担持率が0.1重量%よりも少ないときは、十分な触媒活性を得ることができず、他方、担持率が100重量%を越えても、それに見合う触媒活性の増大を得ることができない。しかし、必要に応じて、担持率100重量%を越えて、担体に活性成分を担持させてもよい。

【0019】本発明による多層構造を有する窒素酸化物接触還元用触媒構造体において、有効な窒素酸化物接触還元活性を得るには、表面層の厚みは、5 $\mu$ m以上であることが好ましく、厚みの増大と共に活性も向上する。特に、本発明によれば、表面層の厚みは、20～100 $\mu$ mの範囲である。他方、内部層の厚みは、5 $\mu$ m以上であり、好ましくは、10～50 $\mu$ mの範囲である。内部層の厚みが50 $\mu$ mを越えても、特に支障はないが、50 $\mu$ mを越える層は、触媒構造体の表面から内部に深すぎる位置にあつて、反応ガスと接触し難く、触媒として有効に機能しない。

【0020】本発明による窒素酸化物接触還元用触媒構造体は、上述したように、多層構造、代表的には上述してきたような二層構造を有し、高い活性と選択性を有する。その理由は、未だ詳細には明かではないが、反応ガスが先ず触媒に接触する表面層が還元剤としての炭化水素類を完全酸化することなく、主として、吸着活性化し、他方、この表面層の内側にある内部層が主として窒素酸化物を吸着活性化するので、表面層と内部層との界面において、窒素酸化物との反応性が著しく高められた結果、活性化された上記炭化水素類又はそのような炭化水素類から生成された含酸素化合物と、上記活性化された窒素酸化物が反応するので、高活性高選択性にて、窒素酸化物が還元されるとみられる。

【0021】本発明による触媒構造体は、前述したように、ハニカム状、ベレット状、球状等、種々の形状を有することができる。このような構造体の成形乃至製造の際に、成形助剤、成形体補強体、無機繊維、有機バインダー等が適宜用いられてもよい。本発明による触媒構造体を用いる窒素酸化物の接触還元において、炭化水素からなる還元剤としては、例えば、気体状のものとして、メタン、エタン、プロパン、プロピレン、ブチレン等の炭化水素ガス、液体状のものとして、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレ

ン等の単一成分系の炭化水素、ガソリン、灯油、軽油、重油等の鉱油系炭化水素等を用いることができる。特に、本発明によれば、上記したなかでも、アセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン等の低級アルキン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等の低級アルケン、ブタジエン、イソプレン等の低級ジエン、プロパン、ブタン等の低級アルカン等が還元剤として好ましく用いられる。これら炭化水素は、単独で用いてもよく、又は必要に応じて二種以上併用してもよい。

【0022】上記還元剤としての炭化水素は、用いる具体的な炭化水素によって異なるが、通常、窒素酸化物に対するモル比にて、0.1~2程度の範囲にて用いられる。炭化水素の使用量が窒素酸化物に対するモル比にて、0.1よりも小さいときは、窒素酸化物に対して十分な還元活性を得ることができず、他方、モル比が2を越えるときは、未反応の炭化水素の排出量が多くなるために、窒素酸化物の接触還元処理の後に、これを回収するための後処理が必要となる。

【0023】尚、排ガス中に存在する燃料等の未燃焼物乃至不完全燃焼生成物、即ち、炭化水素類やパティキュレート類等も還元剤として有効であり、これらも本発明における炭化水素に含まれる。このことから、見方を変えれば、本発明による触媒構造体は、排ガス中の炭化水素類やパティキュレート類等の減少或いは除去触媒としても有用であるということが出来る。

【0024】上記還元剤が窒素酸化物に対して選択的還元反応を示す温度は、アルキン<アルケン<芳香族系炭化水素<アルカンの順に高くなる。また、同系の炭化水素においては、炭素数が大きくなるに従つて、その温度は低くなる。本発明による触媒構造体が窒素酸化物に対して還元活性を示す最適な温度は、使用する還元剤や触媒成分により異なるが、通常、100~800℃である。この温度領域においては、空間速度(SV)500~10000程度で排ガスを流通させることが好ましい。本発明において特に好適な温度領域は200~500℃である。

【0025】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### (1) 触媒構造体の調製

##### 実施例1

(ペロブスカイト型複合酸化物の調製) 硝酸ランタン6水和物 ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 101.05g、酢酸マンガ4水和物 ( $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{COO}$ 、以下、同じ。)) 28.60g、硝酸ストロンチウム ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) 74.08g及び硝酸コバルト6水和物 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 135.83gを水500mlに溶解させて、水溶液を調製し

た。

【0026】この水溶液に十分に攪拌しながら、濃度121g/lの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを10とした。沈殿反応終了後、18時間攪拌を続けて、熟成を行なった。その後、母液の導電率がリバルブ用水とはほぼ同じになるまで、母液、水洗、リバルブを繰り返した。得られた母液ケーキを120℃で18時間乾燥し、次いで、700℃で3時間焼成して、ペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ) を得た。この酸化物は、X線回折の結果、ペロブスカイト結晶相が生成していることが確認された。また、この酸化物のBET法による比表面積(以下の比表面積の測定も同法による。)、は23.7 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。このペロブスカイト型複合酸化物をサンプルミルにて粉碎し、粒度を100メッシュ下、150メッシュ上に調節した粉体を得た。

【0027】(内部層の調製) 直径3mmの $\gamma$ -アルミナのペレット(住友化学製NK-324)を転動造粒機に仕込み、更に、上記の方法によつて得たペロブスカイト型複合酸化物と共に、バインダーとしてのシリカゾル(日産化学製スノーテックスN)の10倍希釈水を仕込んで、上記 $\gamma$ -アルミナのペレットの表面に上記ペロブスカイト型複合酸化物をコーティングした。この際に、コーティング層の厚みを電子線プローブマイクロアナライザーによるコバルトの線分析にて調べて、平均厚みが約50 $\mu\text{m}$ になるように調節し、かくして、ペロブスカイト型複合酸化物を表面にコーティング層として有する $\gamma$ -アルミナのペレットを得た。

【0028】(表面層の調製) 硝酸ランタン7.8gをイオン交換水5リットルに溶解させ、pH6.0の水溶液を調製した。温度70℃でこの硝酸ランタン水溶液にナトリウム型ZSM-5(日本モービル社製、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比34)500gを投入し、担持率0.5重量%にてZSM-5にランタンイオン( $\text{La}^{3+}$ )をイオン交換にて担持させた。このランタンイオンを担持させたZSM-5をサンプルミルにて粉碎し、粒度を100メッシュ下、150メッシュ上に調整した粉体を得た。前記ペロブスカイト型複合酸化物を表面にコーティングして担持させた $\gamma$ -アルミナのペレットを転動造粒機に仕込み、更に、上記粉体とバインダーとして用いるシリカゾル(日産化学製スノーテックスN)の10倍希釈水を仕込んで、上記 $\gamma$ -アルミナのペレットの表面に上記ランタンイオンを担持させたZSM-5をコーティングした。この際に、コーティング層厚みを電子線プローブマイクロアナライザーによるシリカの線分析にて調べて、厚みが平均5 $\mu\text{m}$ になるように調節した。

【0029】かくして、ペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ) を $\gamma$ -アルミナの表面にコーティング層として形成してなる内部層を有し、その上にランタンイオンをイオン交換にて担持

させたH型ZSM-5をコーティング層として有する触媒構造体A-1を得た。

#### 【0030】実施例2

実施例1と同様にして、コーティング層厚みが約20 $\mu$ mのランタンイオン交換H型ZSM-5を表面にコーティング層(表面層)として有するペロブスカイト型複合酸化物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ )被覆 $\gamma$ -アルミナ(内部層)を触媒構造体A-2として得た。

#### 【0031】実施例3

実施例1と同様にして、コーティング層厚みが約50 $\mu$ mのランタンイオン交換H型ZSM-5を表面にコーティング層(内部層)として有するペロブスカイト型複合酸化物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ )被覆 $\gamma$ -アルミナ(内部層)を触媒構造体A-3として得た。

#### 【0032】実施例4

実施例1と同様にして、コーティング層厚みが約100 $\mu$ mのランタンイオン交換H型ZSM-5を表面にコーティング層(表面層)として有するペロブスカイト型複合酸化物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ )被覆 $\gamma$ -アルミナ(内部層)を触媒構造体A-4として得た。

#### 【0033】実施例5

実施例1と同様にして、コーティング層厚みが約200 $\mu$ mのランタンイオン交換H型ZSM-5を表面にコーティング層(表面層)として有するペロブスカイト型複合酸化物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ )被覆 $\gamma$ -アルミナ(内部層)を触媒構造体A-5として得た。

#### 【0034】実施例6

硝酸ランタン6水和物89.5gと酢酸マンガン4水和物50.66gを用いて、実施例1と同様にして、ペロブスカイト型複合酸化物( $\text{LaMnO}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は29.1 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。以下、実施例1と同様にして、表面に平均厚み約50 $\mu$ mのペロブスカイト型複合酸化物( $\text{LaMnO}_3$ )のコーティング層を有する $\gamma$ -アルミナのペレットを得た。

【0035】別に、硝酸セリウム1425gをイオン交換水5リットルに溶解させた。これに $\gamma$ -アルミナ(水澤化学工業(株)製GB)500gを投入し、十分に攪拌した後、 $\gamma$ -アルミナを濾過し、乾燥させ、500℃で3時間焼成して、酸化セリウムを担持率10重量%にて担持させた $\gamma$ -アルミナを得た。この $\gamma$ -アルミナをサンプルミルにて粉碎し、100メッシュ下、150メッシュ上に粒度を調節した粉体を得た。

【0036】以下、実施例1と同様にして、表面に平均厚み約50 $\mu$ mのセリウム担持 $\gamma$ -アルミナをコーティング層(表面層)として有するペロブスカイト型複合酸化物( $\text{LaMnO}_3$ )被覆 $\gamma$ -アルミナのペレット(内

部層)を触媒構造体A-6として得た。

#### 【0037】実施例7

硝酸ランタン6水和物71.60g、硝酸鉛( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )13.69g及び酢酸マンガン4水和物50.66gを混合し、800℃で3時間焼成した以外は、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト型複合酸化物( $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$ )を得た。このペロブスカイト型複合酸化物の比表面積は23.7 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

【0038】この後、実施例1と同様にして、このペロブスカイト型複合酸化物の平均厚み約50 $\mu$ mのコーティング層を表面に有する $\gamma$ -アルミナのペレットを調製した。一方、 $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y] \cdot \text{ZH}_2\text{O}$ で表わされるナトリウム型ZSM-5(日本モービル社製、Y/X=35)500gを0.025モル/lの硫酸チタン水溶液5リットル中に浸漬し、十分に攪拌した。

【0039】これをオートクレーブ中にて攪拌しながら、100℃/時の昇温速度で昇温し、125℃に1時間保持し、硫酸チタン水溶液を加水分解して、ナトリウムイオンをチタンイオン( $\text{Ti}^{4+}$ )でイオン交換した後、濾別、水洗して、ゼオライトのケーキを得た。このケーキを乾燥させた後、650℃で4時間焼成して、ゼオライトを得た。このゼオライト中のチタン含量は、 $\text{TiO}_2$ として2.4重量%であつた。これをサンプルミルにて粉碎し、粒度を100メッシュ下、150メッシュ上に調節した粉体を得た。以下、実施例1と同様にして、平均厚み約50 $\mu$ mのチタンイオンZSM-5を表面にコーティング層(表面層)として有する白金及び酸化セリウム担持 $\gamma$ -アルミナ(内部層)からなる触媒構造体A-8を得た。

#### 【0040】実施例8

硝酸ランタン6水和物88.07g及び硝酸コバルト6水和物( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )59.19gを混合し、800℃で3時間焼成した以外は、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト型複合酸化物( $\text{LaCoO}_3$ )を得た。このペロブスカイト型複合酸化物の比表面積は17.4 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

【0041】以下、実施例1と同様にして、このペロブスカイト型複合酸化物の平均厚み約50 $\mu$ mのコーティング層を表面に有する $\gamma$ -アルミナのペレットを調製した。別に、四塩化ゲルマニウム( $\text{GeCl}_4$ )500gをエタノール1050mlに溶解させた。これにメタチタン酸( $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を500℃で焼成して得た比表面積115 $\text{m}^2/\text{g}$ 、硫酸含有率2.7%の酸化チタン600gを投入し、更に、徐々にイオン交換水を加え、四塩化ゲルマニウムを加水分解させた。この後、固形分を濾過し、乾燥させ、300℃で3時間焼成して、酸化ゲルマニウムを担持率20重量%にて担持させた酸化チタンを得た。以下、実施例1と同様にして、平均厚み約50 $\mu$ mの酸化ゲルマニウム担持酸化チタンを表面にコー



ティング層（表面層）として有するペロブスカイト型複合酸化物（ $\text{LaCoO}_3$ ）被覆 $\gamma$ -アルミナ（内部層）からなる触媒構造体A-9を得た。

#### 【0042】実施例9

硝酸ランタン6水和物90.84g、酢酸マンガン4水和物25.71g及び四塩化チタン水溶液（Tiとして14.82g/100ml濃度の水溶液）339.0mlを用い、実施例1と同様の方法により、ペロブスカイト型複合酸化物（ $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ）を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は25.3 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

【0043】以下、実施例1と同様にして、このペロブスカイト型複合酸化物の平均厚み約50 $\mu\text{m}$ のコーティング層を表面に有する $\gamma$ -アルミナのペレットを調製した。ナトリウムモルデナイト（日本化学社製NM-100P）500gを硝酸ジルコニウム水溶液（ZrO<sub>2</sub>として100g/1濃度）に浸漬し、攪拌しながら70℃に1時間保持し、ナトリウムイオンとジルコニウムイオンとをイオン交換させた。このような処理の後、イオン交換させたモルデナイトを濾過、水洗し、得られたゼオライトのケーキを乾燥させた後、650℃で4時間焼成した。

【0044】このゼオライト（ジルコニウムモルデナイト）のジルコニウム含有量は3.3重量％であり、また、比表面積は39 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。このようにして得たジルコニウムモルデナイトをサンプルミルにて粉碎し、100メッシュ下、150メッシュ上に粒度を調整した。以下、実施例1と同様にして、このジルコニウムモルデナイトの平均厚み約50 $\mu\text{m}$ のコーティング層（表面層）を表面に有するペロブスカイト型複合酸化物（ $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ）被覆 $\gamma$ -アルミナからなる触媒構造体A-9を得た。

#### 【0045】実施例10

（ペロブスカイト型複合酸化物の調製）ランタンエトキシドのエタノール溶液（白水化学工業社製、 $\text{La}_2\text{O}_3$ として73g/l濃度の溶液）100.0ml、バリウムエトキシドのエタノール溶液（白水化学工業社製、 $\text{BaO}$ として79g/l濃度の溶液）21.74ml、ニッケルエトキシドのエタノール溶液（白水化学工業社製、 $\text{NiO}$ として67g/l濃度の溶液）49.95ml及びコバルトエトキシドのエタノール溶液（白水化学工業社製、 $\text{CoO}$ として91g/l濃度の溶液）9.22mlを混合し、十分に攪拌しながら、これに1重量％のアンモニア水溶液を徐々に滴下し、加水分解させた。

【0046】次いで、これを均一に混合しながら蒸発乾燥させ、600℃で3時間焼成して、ペロブスカイト型複合酸化物（ $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ）を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は36.9 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。以下、実施例1と同様にして、このペロブスカイト型複合酸化物の平均厚み約50 $\mu\text{m}$ のコーティング層を表面に有する $\gamma$ -アルミナのペレットを調

製した。

【0047】硝酸ガリウム（ $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Gaとして18.9重量％）59.6gをイオン交換水100mlに溶解させた。H型モルデナイト（日本化学製HM-23）700gを含む温度70℃、pH2.5に調節したスラリー中に上記硝酸ガリウムの水溶液を十分な攪拌下に加えて、イオン交換させた。この間、pHの低下に伴つて、2重量％のアンモニア水を加え、pHを2.5に維持した。このようにして、所定量の硝酸ガリウム水溶液を加えた後、2時間攪拌した。

【0048】次いで、このようにしてイオン交換させたガリウムイオン交換モルデナイトを濾過し、イオン交換水にて洗浄し、120℃で18時間乾燥させた後、700℃にて5時間焼成した。このようにして、ガリウムイオン5重量％を担持させたモルデナイトを得た。以下、実施例1と同様にして、平均厚み約50 $\mu\text{m}$ のガリウムイオン交換H型モルデナイトのコーティング層（表面層）を表面に有するペロブスカイト型複合酸化物（ $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ）被覆 $\gamma$ -アルミナ（内部層）からなる触媒構造体A-10を得た。

#### 【0049】実施例11

硝酸ランタン6水和物252.63g、硝酸マンガン6水和物（ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）100.48g及び硝酸第二銅3水和物（ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）56.38gを混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト型複合酸化物（ $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ ）を得た。このペロブスカイト型複合酸化物の比表面積は、22.7 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

【0050】以下、実施例1と同様にして、このペロブスカイト型複合酸化物の平均厚み約50 $\mu\text{m}$ のコーティング層を表面に有する $\gamma$ -アルミナのペレットを調製した。市販の水酸化ジルコニウム（第一希元素（株）製）500gに五塩化ニオブ（ $\text{NbCl}_5$ ）のエタノール溶液（Nbとして15g/l）200mlを徐々に加えた後、得られた混合物を十分に混練した。得られた混練物を風乾し、100℃で18時間乾燥させた後、500℃にて3時間焼成して、酸化ニオブ（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）をNbとして10重量％担持させた酸化ジルコニウムを得た。以下、実施例1と同様にして、平均厚み約50 $\mu\text{m}$ の酸化ニオブ担持ジルコニアのコーティング層（表面層）を表面に有するペロブスカイト型複合酸化物（ $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ ）被覆 $\gamma$ -アルミナ（内部層）からなる触媒構造体A-11を得た。

#### 【0051】実施例12

硝酸ランタン6水和物173.20g、硝酸ストロンチウム126.98g、硝酸コバルト6水和物276.48g及び塩化白金酸6水和物（ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）25.90gを水1000mlに溶解させて水溶液を調製した。この水溶液に十分に攪拌しながら、濃度121g/lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、液のpHを10

とした。加水分解反応之終了後、18時間攪拌を続けた。この後、実施例1と同様にして、ペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ ) を得た。このペロブスカイト型複合酸化物の比表面積は  $27.6\text{m}^2/\text{g}$  であった。

【0052】以下、実施例1と同様にして、このペロブスカイト型複合酸化物の平均厚み約  $50\mu\text{m}$  のコーティング層を表面に有する  $\gamma$ -アルミナのペレットを調製した。別に、 $\gamma$ -アルミナ粉末 (住友化学社製A-11) 50gをイオン交換水100ml中に投入し、これに更に五塩化ニオブの塩酸水溶液 ( $\text{NbCl}_5$  として4.1g) 50mlを加え、加熱煮沸させて、加水分解させた。固形分をイオン交換水にて洗浄した後、 $500^\circ\text{C}$  で4時間焼成して、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  重量比2/98の金属酸化物混合物粉末を得た。

【0053】この金属酸化物粉末50gをイオン交換水250ml中に投入し、これに10重量%アンモニア水を加えて、pHを6.0とした。これに十分な攪拌下に、硝酸ニッケル ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 1.24gをイオン交換水50mlに溶解させてなるニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) 水溶液を加え、ニッケルイオン交換を行なった。この間、2重量%アンモニア水を加えて、pHを所定値に維持した。このようにして、所定量のニッケルイオン水溶液を加えた後、更に、2時間攪拌を続けた。この後、実施例1と同様にして、ニッケルイオンを担持率5重量%にて担持させた  $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒粉末を得た。

【0054】以下、実施例1と同様にして、平均厚み約  $50\mu\text{m}$  のニッケルイオン担持  $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$  のコーティング層 (表面層) を表面に有するペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ ) 被覆  $\gamma$ -アルミナ (内部層) からなる触媒構造体A-12を得た。

#### 【0055】実施例13

実施例12において、塩化白金酸6水和物に代えて、塩化パラジウム ( $\text{PdCl}_2$ ) 8.67gを用いた以外は、実施例12と同様にして、ペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ ) を得た。このペロブスカイト型複合酸化物の比表面積は、 $28.5\text{m}^2/\text{g}$  であった。以下、実施例1と同様にして、このペロブスカイト型複合酸化物の平均厚み約  $50\mu\text{m}$  のコーティング層を表面に有する  $\gamma$ -アルミナのペレットを調製した。更に、この後、実施例1と同様にして、平均厚み約  $50\mu\text{m}$  のランタンイオン交換H型ZSM-5を表面にコーティング層 (表面層) として有するペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ ) 被覆  $\gamma$ -アルミナ (内部層) からなる触媒構造体A-13を得た。

#### 【0056】実施例14

硝酸ネオジム6水和物 ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

263.01g、硝酸鉛132.48g及び酢酸マンガナ4水和物245.09gを用いて、実施例1と同様にして、ペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{Nd}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ ) を得た。このペロブスカイト型複合酸化物の比表面積は  $30.7\text{m}^2/\text{g}$  であった。以下、実施例1と同様にして、このペロブスカイト型複合酸化物の平均厚み約  $50\mu\text{m}$  のコーティング層を表面に有する  $\gamma$ -アルミナのペレットを調製した。別に、市販のカルシウムモルデナイト ( $\text{Ca-M-100P}$ ) をサンプルミルにて100メッシュ下、150メッシュ上に粒度を調整した粉体を得、実施例1と同様にして、これを上記  $\gamma$ -アルミナのペレットにコーティングした。このようにして、平均厚み約  $50\mu\text{m}$  のカルシウムモルデナイトを表面にコーティング層 (表面層) として有するペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{Nd}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ ) 被覆  $\gamma$ -アルミナ (内部層) からなる触媒構造体A-14を得た。

#### 【0057】比較例1

日本モービル社製のナトリウム型ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比=34) を水素置換して、H型ZSM-5とし、これをシリカゾル (日産化学製スノーテックスN) をバインダーとして用いて、直径2.4mmの球状体に成形した。これを  $120^\circ\text{C}$  で18時間乾燥させた後、 $500^\circ\text{C}$  で4時間焼成して、触媒構造体B-1を得た。

#### 【0058】比較例2

実施例1と同様にして、ペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ) とランタンイオンを担持させたZSM-5を調製した。このようにして得たペロブスカイト型複合酸化物50gとランタンイオン交換ZSM-5の50gとを混合し、実施例1と同様にして、この混合物を  $\gamma$ -アルミナのペレットの表面に平均厚みが約  $100\mu\text{m}$  となるようにコーティングして、触媒構造体B-2を得た。

#### 【0059】比較例3

実施例1と同様にして、ペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ) とランタンイオンを担持させたZSM-5を調製した。先ず、 $\gamma$ -アルミナのペレットの表面に上記ランタンイオン交換ZSM-5を平均厚み約  $50\mu\text{m}$  になるようにコーティングし、次いで、上記ペロブスカイト型複合酸化物を平均厚み約  $100\mu\text{m}$  になるようにコーティングして、触媒構造体B-3を得た。

#### 【0060】(2) 評価試験

上記した本発明による触媒構造体 (A-1~18) 及び比較例の触媒構造体 (B-1~3) を用いて、下記の試験条件にて、窒素酸化物含有ガスの窒素酸化物接触還元を行ない、窒素酸化物の除去率をケミカルルミネッセンス法にて求めた。

(試験条件)

(1) ガス組成 NO 500 ppm

O<sub>2</sub> 10容量%  
還元剤 500 ppm  
水 6容量%  
窒素 残部

\* (3) 反応温度 200℃、250℃、300℃、  
350℃、400℃又は450℃  
結果を表1及び表2に示す。

【0061】

(2) 空間速度 10000又は20000Hr<sup>-1</sup>\* 【表1】

触媒	還元剤	SV ( $\times 10^4$ ) (Hr <sup>-1</sup> )	窒素酸化物除去率(%)					
			200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃
A-1	プロピレン	1	14.6	24.4	40.3	41.1	29.6	10.5
A-2	プロピレン	1	23.6	38.8	56.5	57.3	39.2	16.1
A-3	プロピレン	1	31.8	59.7	79.4	77.6	52.5	31.6
A-4	エチレン	1	42.1	65.5	86.4	79.7	54.9	28.9
	プロピレン	1	36.4	53.9	80.0	76.4	51.1	39.6
		2	33.2	50.6	78.7	71.4	50.2	29.0
	プロパン	1	20.1	47.6	74.5	70.2	65.2	34.5
A-5	プロピレン	1	21.3	43.5	60.5	58.2	33.2	12.9
A-6	プロピレン	1	32.6	55.8	88.1	76.8	59.2	32.2
A-7	プロピレン	1	45.2	58.7	76.3	67.9	55.3	27.2

【0062】

※ ※【表2】

触媒	還元剤	SV ( $\times 10^4$ ) (Hr <sup>-1</sup> )	窒素酸化物除去率(%)					
			200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃
A-8	プロピレン	1	26.0	48.6	59.6	43.7	33.5	18.6
A-9	エチレン	1	21.3	43.5	60.5	55.8	32.3	12.9
A-10	プロピレン	1	29.5	49.4	76.3	66.6	41.3	21.6
A-11	プロピレン	1	26.9	46.8	58.1	65.8		32.6
A-12	プロピレン	1	51.9	73.8	81.8	76.7	52.6	31.2
A-13	プロピレン	1	50.4	70.2	83.1	73.6	55.6	30.4
A-14	プロピレン	1	29.3	46.9	68.8	51.4	47.3	32.1
B-1	プロピレン	1		11.0	20.4	27.5	29.5	23.2
B-2	プロピレン	1	6.2	23.5	34.1	31.8	14.6	8.3
B-3	プロピレン	1	12.1	23.2	26.5	10.2	4.8	2.2

【0063】表1及び表2に示す結果から明らかなように、本発明による触媒構造体は、いずれも窒素酸化物の窒素の除去率が高いのに対して、比較例による触媒構造体は、総じて、除去率が低い。比較例1による触媒構造体は、H型ZSM-5からなる従来より知られている代表的な窒素酸化物接触還元用触媒構造体であつて、概して、窒素酸化物の窒素の除去率が低い。

【0064】比較例2は、ペロブスカイト型複合酸化物(La<sub>0.4</sub> Sr<sub>0.6</sub> Co<sub>0.8</sub> Mn<sub>0.2</sub> O<sub>3</sub>)とランタンイオン交換ZSM-5との等重量混合物からなるコーテ★50

★イング層を約100μm厚みにγ-アルミナ上に形成したものである。即ち、異なる2種類の活性成分の混合物を単層にγ-アルミナに担持させてなる触媒構造体である。

【0065】これに対して、実施例3は、ペロブスカイト型複合酸化物(La<sub>0.4</sub> Sr<sub>0.6</sub> Co<sub>0.8</sub> Mn<sub>0.2</sub> O<sub>3</sub>)をγ-アルミナの表面に平均厚み約50μmのコーティング層として形成してなる内部層を有し、その上にランタンイオンをイオン交換にて担持させたH型ZSM-5を平均厚み約50μmおコーティング層として有す

17

る触媒構造体であつて、窒素酸化物の窒素の除去率が向上している。

【0066】比較例3は、先ず、 $\gamma$ -アルミナのペレットの表面に上記ランタンイオン交換ZSM-5を平均厚み約50 $\mu$ mになるようにコーティングし、次いで、ペロブスカイト型複合酸化物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ )を平均厚み約50 $\mu$ mになるようにコーティングしてなり、実施例3とは内部層と表面層とが逆転した二層構造を有する触媒構造体である。

【0067】この比較例3の触媒構造体の還元活性を実施例3と触媒構造体と比較すれば明かなように、比較例3の触媒構造体によれば、活性が低く、内部層と表面層とが逆転した二層構造によつては、高活性高選択性に

18

て窒素酸化物の接触還元を行なうことができないことが理解される。

【0068】

【発明の効果】以上のように、本発明による窒素酸化物接触還元用触媒構造体は、所定の触媒成分を有する表面層と、所定の触媒成分を有し、上記表面層の内側に位置する内部層との多層構造を有し、炭化水素を還元剤として用いる窒素酸化物の接触還元において、従来の触媒構造体に比べて、高活性高選択性を有し、更に、酸素及び水分の共存下においても、排ガス中の窒素酸化物を広い温度範囲において効率よく接触還元することができ、更に、耐久性にすぐれる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/84	Z A B	8017-4G		
	3 1 1 A	8017-4G		
23/89	Z A B A	8017-4G		
27/232	Z A B A	9342-4G		
29/24	Z A B A	9343-4G		
29/26	Z A B A	9343-4G		
(74)上記1名の復代理人 弁理士 牧野 逸郎 (外1名)			(72)発明者 田畑 光紀	埼玉県幸手市権現堂1134-2
(72)発明者 仲辻 忠夫			(72)発明者 川付 正明	埼玉県越谷市大沢2856-1
大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社中央研究所内			(72)発明者 土田 裕志	神奈川県川崎市川崎区京町2-24-6-408
(72)発明者 清水 宏益			(72)発明者 金田一 嘉昭	茨城県つくば市東一丁目一番地 工業技術院化学技術研究所内
大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社中央研究所内			(72)発明者 佐々木 基	茨城県つくば市東一丁目一番地 工業技術院化学技術研究所内
(72)発明者 安川 律				
大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社中央研究所内				